

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

Patent number: JP2002229236
Publication date: 2002-08-14
Inventor: SUZUKI HAJIME; KOIZUMI TOSHIHIKO; SANO
MASAKI; KOBAYASHI RYOJI
Applicant: SHINDENGEN ELECTRIC MFG; YAMANASHI DENSHI
KOGYO KK
Classification:
- international: **G03G5/00; G03G5/14; G03G5/00; G03G5/14; (IPC1-7):**
G03G5/14; G03G5/00
- european:
Application number: JP20010023135 20010131
Priority number(s): JP20010023135 20010131

Report a data error here

Abstract of JP2002229236

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor in which defects on a conductive substrate are covered without degrading excellent electrophotographic characteristics and which is excellent in stability for repeated use and in environmental characteristics. **SOLUTION:** In the electrophotographic photoreceptor having a photosensitive layer formed on a conductive supporting body via a base coating layer, the base coating layer essentially consists of a polyimide precursor having a unit component expressed by general formula [I] and contains a polyimide resin expressed by general formula [II]. In the formulae, R1 is a tetravalent aromatic hydrocarbon group, R2 is a bivalent polycyclic aromatic group in which the aromatic rings may be connected with different kinds of atoms, and n is an integer representing the polymerization degree.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

文 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-229236

(P2002-229236A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
G 0 3 G 5/14	1 0 1	G 0 3 G 5/14	1 0 1 D 2 H 0 6 8
5/00	1 0 1	5/00	1 0 1 E
			1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-23135(P2001-23135)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000002037

新電元工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71) 出願人 000180128

山梨電子工業株式会社

山梨県甲府市宮原町1014

(72) 発明者 鈴木 一

山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 皓 (外3名)

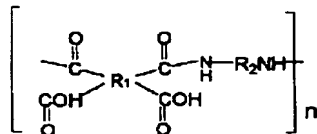
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

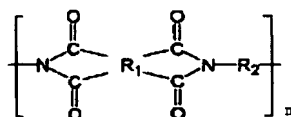
(57) 【要約】

【課題】 優れた電子写真特性を損なうことなく導電性基板上の欠陥を被覆し、繰り返し安定性や環境特性に優れた電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層が一般式〔I〕



で表される単位成分を有するポリイミド前駆体を主成分とし、かつ一般式〔II〕



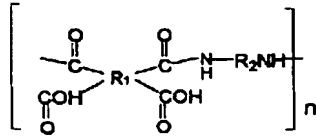
〔式中、R₁は4価の芳香族炭化水素基であり、R₂は芳香環が異種原子で連結されてもよい2価の多環芳香族基

であり、nは重合度を表す整数である。〕で表されるポリイミド樹脂を含有する電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

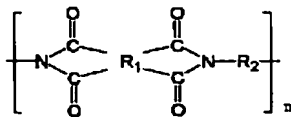
【請求項1】 導電性支持体上に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層が一般式〔I〕

【化1】



〔式中、R₁は4価の芳香族炭化水素基であり、R₂は芳香環が異種原子で連結されてもよい2価の多環芳香族基であり、nは重合度を表す整数である。〕で表される単位成分を有するポリイミド前駆体を主成分とし、かつ一般式〔I I〕

【化2】



〔式中、R₁は4価の芳香族炭化水素基であり、R₂は芳香環が異種原子で連結されてもよい2価の多環芳香族基であり、nは重合度を表す整数である。〕で表されるポリイミド樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 該下引層が該ポリイミド樹脂を該ポリイミド樹脂と該ポリイミド前駆体との合計重量の20%〜70%含有することを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 該下引層を形成する際の乾燥温度が110℃〜170℃の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 該下引層がさらに酸化チタンを含有することを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項5】 該下引層がポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂を含有する層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層との2層構造を有することを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機やレーザービームプリンタ等の電子写真装置に用いられる電子写真感光体に関し、特に下引層を形成させた有機光導電材料を用いた電子写真感光体に係るものである。

【0002】

【従来の技術】一般に感光体を用いた電子写真プロセスは、以下のように行われる。すなわち、暗所で例えば帯電ローラーにより帯電し、次いで、像露光を行い露光部

のみの電荷を選択的に消失させて静電潜像を形成し、さらに、現像剤で可視化して画像形成するごとく利用されている。かかる電子写真感光体に要求される基本特性として、(i)暗所で適当な電位に帯電できること、(ii)光照射により表面電荷を消失することができる機能を備えていること等がある。現在実用化されている電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層を形成したものが基本構成であるが、導電性支持体から感光層への不要な電荷注入に起因する感光層の表面電荷の消失若しくは減少によるチリ、カブリ等の画像欠陥の発生防止、導電性支持体表面の欠陥の被覆、帯電性の改善、感光層の接着性向上などのために、導電性支持体と感光層との間の下引層を設けることが行われている。従来より下引層としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂材料を用いることが知られている。これらのうち、特にポリアミド樹脂が好ましいとされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のように下引層にポリアミド樹脂等を使用した電子写真感光体においては、その体積抵抗値が10¹²〜10¹⁵Ω・cm程度であるために、下引層の膜厚を1μm程度以下に薄くしなければ、感光体に残留電位が蓄積され、画像にカブリが生じる。一方、薄膜化すると、導電性支持体上の欠陥を被覆できなくなるばかりか、感光体の帯電性が安定しないなどの問題があった。さらに、繰り返し使用時における残留電位の蓄積が著しいばかりでなく、光感度も低下するために画像にカブリが生じ、画質を損なうことになるという問題があった。

【0004】一方、特開平8-30007号公報には、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いた下引層が記載されている。一般に、ポリイミド樹脂は耐熱性に優れ、テトラカルボン酸の二無水物と芳香族ジアミンとの縮合重合により生成され、中間体のポリアミン酸の溶液を物体に塗布し乾燥させ、通常200℃以上の温度で焼きつけ、その際脱水反応が起こりポリイミド化する。多くのポリイミド樹脂は300℃で長時間安定である。前記公報には、下引層の形成に200℃という高温で乾燥するという記載がある。しかしながら、前記公報に記載されたように完全にポリイミド化させた状態の下引層を用いた場合、感光体の繰り返し使用後の残留電位が上昇し、画像にチリカブリが発生するという問題がある。

【0005】本発明の課題は、優れた電子写真特性を損なうことなく導電性基板上の欠陥を被覆し、繰り返し安定性や環境特性に優れた電子写真感光体を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題

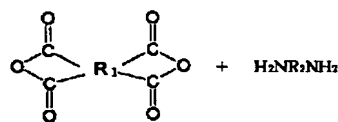
を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、導電性支持体上に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層が特定のポリイミド前駆体を主成分として含有し、かつイミド化されたポリイミド樹脂を含有する電子写真感光体が、前記従来の技術の問題点がなく、しかも長期間にわたって優れた静電特性を維持することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】通常用いられるポリイミドワニスは、以下のような焼きつけ工程を経てイミド化してポリイミドになる。つまり、式[A]はポリアミン酸溶液であって、芳香族ジアミンと芳香族カルボン酸二無水物を反応させたものである。これを加熱すると溶剤が揮発し、イミド化する前の中間体（前駆体）となる（式[B]）。さらに200℃～300℃の温度で加熱する焼きつけ工程を経てイミド化してポリイミドとなる（式[C]）。本発明者らは鋭意検討の結果、下引層が完全にポリイミド化された式[C]の膜状態では、繰り返し使用後、残留電位が上昇し画像にチリカブリが発生してしまうこと、また、イミド化する前の状態の式[B]では、繰り返し使用しても感光体特性が安定であり画像も良好であること、及び、式[C]と式[B]との混合状態でも、繰り返し使用しても感光体特性が安定であり画像も良好であることを確認することができた。そして、式[C]と式[B]との混合状態を維持させる条件として、乾燥温度を制御すると画像品質が向上することを見出した。

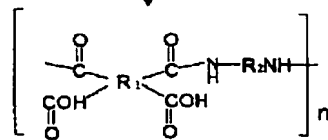
【0008】

【化3】

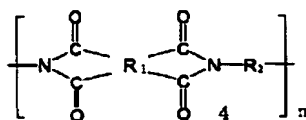
式[A]



式[B]



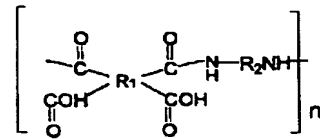
式[C]



【0009】すなわち本発明は、導電性支持体上に下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、

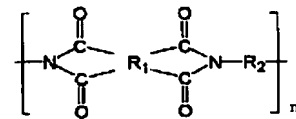
該下引層が一般式〔I〕

【化4】



〔式中、R₁は4価の芳香族炭化水素基であり、R₂は芳香環が異種原子で連結されてもよい2価の多環芳香族基であり、nは重合度を表す整数である。上記式〔A〕～〔C〕及び下記一般式〔I I〕においても同様である。〕で表される単位成分を有するポリイミド前駆体を主成分として含有し、かつ一般式〔I I〕

【化5】

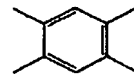


で表されるイミド化されたポリイミド樹脂を含有する電子写真感光体に関するものである。該下引層により成膜性が向上し、薄膜においても導電性支持体のピンホール等の欠陥が被覆され、感光層のバリアー機能、接着機能が従来のポリアミド樹脂の場合よりも格段に優れたものとなり、かつ画像の状態がポリイミド樹脂の場合よりも格段に優れたものとなる。ポリイミド前駆体とポリイミド樹脂との混合割合は、該ポリイミド樹脂を該ポリイミド樹脂と該ポリイミド前駆体との合計重量の20%～70%含有させるのがよく、好ましくは30%～50%含有させるのがよい。20%未満だと下引層が有機溶剤に溶解してしまい、70%超だとイミド化に近い状態となり、繰り返し後の残留電位が蓄積され、画像不良となる。

【0010】ポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂の分子量は、1,000～100,000、特に10,000～30,000の範囲のものが好ましい。そのようなポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂は、一般式〔I〕及び一般式〔I I〕で表される単位成分を有する。R₁及びR₂の具体例は、下記のとおりである。

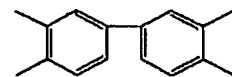
【化6】

〔R₁-1〕

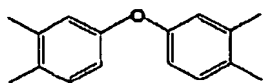


【化7】

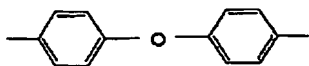
〔R₁-2〕



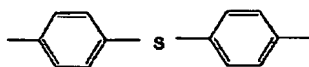
【化8】

[R₁-3]

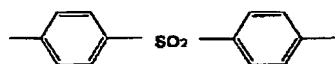
【化9】

[R₁-1]

【化10】

[R₂-2]

【化11】

[R₂-3]

【0011】また、該下引層を形成する際の乾燥温度が110℃～170℃の範囲であることが好ましい。110℃以下では下引層が溶剤で溶解してしまう為、感光体に塗布できない。なお、110℃以上で乾燥すると有機溶剤に溶解しない。170℃超だと繰り返し使用後の残留電位が上昇し、画像にチリカブリが発生してしまう問題が生ずる。

【0012】また、該下引層が一般式〔I〕で表される単位成分を有するポリイミド前駆体及び一般式〔II〕で表されるポリイミド樹脂と酸化チタンとを含有することによって、下引層の誘電率を高くすることができ、厚膜にすることが可能になり、分散性も向上する。

【0013】さらに、該下引層が一般式〔I〕で表される単位成分を有するポリイミド前駆体及び一般式〔II〕で表されるポリイミド樹脂を含有する層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層の2層構造を設けることによって、下引層が厚膜化しても残留電位の蓄積を抑えられ、かつ画像品質が向上し、レーザー露光による光干渉も抑えられる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る電子写真感光体の好ましい実施の形態を詳細に説明する。本発明は、例えば、導電性支持体の上に少なくとも電荷発生剤が含有される電荷発生層が形成され、その上に少なくとも電荷移動剤が含有される電荷移動層が形成される機能分離型電子写真感光体に適用されるものである。この場合、電荷発生層と電荷移動層とにより感光層が形成される。

【0015】また、本発明は、電荷発生剤と電荷移動剤が同一の層に含有される単層型電子写真感光体や、電荷移動層、電荷発生層の順に積層された逆積層型電子写真感光体等に対しても適用することができる。

【0016】本発明に用いることができる導電性支持体としては、アルミニウム、真鍮、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、チタン、金、銀、銅、錫、白金、モリブデン、インジウム等の金属単体やその合金の加工体や、上記金属や炭素等の導電性物質を蒸着、メッキ等の方法で処理し、導電性を持たせたプラスチック板及びフィルム、さらに酸化錫、酸化インジウム、ヨウ化アルミニウムで被覆した導電性ガラス等、種類や形状に制限されることなく、導電性を有する種々の材料を使用して導電性支持体を構成することができる。また、導電性支持体の形状については、ドラム状、棒状、板状、シート状、ベルト状のものを使用することができる。

【0017】本発明に用いることができる電荷発生剤としては、ジスアゾ顔料やオキシチタニウムフタロシアニンが感度の相性が良い点で望ましいが、それに限定されるものではない。その他、例えば、セレン、セレンーテルル、セレンー砒素、アモルファスシリコン、無金属フタロシアニン、他の金属フタロシアニン顔料、モノアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ポリアゾ顔料、インジゴ顔料、スレン顔料、トルイジン顔料、ピラゾリン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、多環キノン顔料、ピリリウム塩等を用いることができる。

【0018】これらの電荷発生剤は単体で用いてもよいし、適切な光感度波長や増感作用を得るために2種類以上を混合して用いてもよい。

【0019】本発明の電子写真感光体は、下引層を介して感光層を形成した電子写真感光体において、該下引層が一般式〔I〕及び一般式〔II〕で表される単位成分を有するポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂を含有することにより、成膜性が向上し、薄膜においても導電性支持体のピンホール等の欠陥が被覆され、感光層のバリアー機能、接着機能が優れている。膜厚は0.01～20μm、好ましくは0.1～10μmで使用される。

【0020】また、該下引層を形成する際の乾燥温度が110℃～170℃の範囲が適当であり、好ましくは130℃～150℃が良い。110℃未満では下引層が溶剤で溶解してしまう為、感光体に塗布できない。なお、110℃以上で乾燥すると有機溶剤に溶解しない。170℃超だと繰り返し使用後の残留電位が上昇し、画像に多少のチリカブリが発生してしまうという若干の問題が生ずる。

【0021】また、該下引層が一般式〔I〕及び一般式〔II〕で表される単位成分を有するポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂と酸化チタンを含有することによって、下引層の誘電率を高くすることができ、厚膜にすることが可能になり、分散性も向上する。

【0022】さらに下引層が一般式〔I〕及び一般式〔II〕で表される単位成分を有するポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂を含有する層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層の2層構造を設けること

によって、下引層が厚膜化しても残留電位の蓄積を抑えられ、かつ画像品質が向上する。

【0023】感光層を形成するために用いることができる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ニトリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂、EVA（エチレン・酢酸ビニル・共重合体）樹脂、ACS（アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン）樹脂、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂、エポキシアリレート等の光硬化樹脂等がある。これらは、1種でも2種以上混合して使用することも可能である。また、分子量の異なった樹脂を混合して用いれば、硬度や耐摩耗性を改善できるのでより好ましい。

【0024】本発明の電子写真感光体は、下引層に酸化チタンを含有させてもよい。本発明で用いる酸化チタンは、体積抵抗値を低下させない限り、酸化チタン粒子表面に種々の処理を施してもよい。例えば、アルミニウム、ケイ素ニッケル等を処理剤として、その粒子表面に酸化膜の被覆を行うことができる。その他、必要に応じてカップリング材等の撥水性を付与することも可能である。また、酸化チタンの平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ のものが更に好ましい。酸化チタンの含有量はポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂に対して1～4倍の範囲が好ましい。

【0025】さらに、下引層として、ポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂からなる層とその上に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる層の2層構造を設けてもよい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリウレタン、フェノール、メラミン・アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。熱可塑性樹脂としては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマーなどが挙げられる。ポリイミド前駆体及びポリイミド層の上に設ける樹脂層の膜厚は $0.1\sim 10.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.8\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲で使用できる。

【0026】また、上記2層からなる層の両方又は片方の層中に、半導体レーザー露光時の光干渉を抑制する目的で白色顔料を含有させてもよい。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ等が挙げられる。

【0027】さらに、本発明の電子写真感光体の感光層

中には、他の電荷移動剤を添加することもできる。その場合には、感光層の感度を高めたり、残留電位を低下させることができるので、本発明の電子写真感光体の特性を改良することができる。

【0028】そのような特性改良のために添加できる電荷移動剤としては、ポリビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリジアセチレン、ポリヘプタジエン、ポリビリジンジイル、ポリキノリン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェロセニレン、ポリペリナフチレン、ポリフタロシアン等の導電性高分子化合物を用いることができる。

【0029】また、低分子化合物として、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン及びこれらの誘導体等、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、フルオレノン、フルオレン、オキサジアゾール、オキサゾール、ピラゾリン、トリフェニルメタン、トリフェニルアミン、エナミン、スチルベン、前記以外のブタジエン、前記以外のヒドラゾン化合物等を電荷移動剤として添加することができる。

【0030】また、同様の目的の電荷移動剤として、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸等の高分子化合物に Li （リチウム）イオン等の金属イオンをドーピングした高分子固体電解質等を添加することもできる。

【0031】さらに、同様の目的の電荷移動剤として、テトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタンで代表される電子供与性物質と電子受容性物質で形成された有機電荷移動錯体等も用いることができる。

【0032】なお、前記電荷移動剤は、1種だけ添加しても、2種以上の化合物を混合して添加しても所望の感光体特性を得ることができる。

【0033】本発明の電子写真感光体は、光導電材料や結着樹脂の酸化劣化による特性変化、クラックの防止、機械的強度の向上の目的で、その感光層中に酸化防止剤や紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

【0034】本発明に用いることができる酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-4-メトキシフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ブチル化ヒドロキシアニソール、プロピオン酸ステアリル-β

-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、n-オクタデシル-3-(3'-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等のポリフェノール系等が好ましく、これらを1種若しくは2種以上を同時に感光層中に含有することができる。

【0035】また、紫外線吸収剤としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル、サリチル酸-p-tert-ブチルフェニル、サリチル酸-p-オクチルフェニル等のサリチル酸系が好ましく、これらを1種若しくは2種以上を同時に感光層に含有することができる。

【0036】また、酸化防止剤と紫外線吸収剤を同時に添加することもできる。これらの添加は感光層中であれば何れの層でもよいが、最表面の層特に電荷移動層に添加することが好ましい。

【0037】なお、酸化防止剤は、結着樹脂に対して3~20重量%とすることが好ましく、紫外線吸収剤の添加量は、結着樹脂に対して3~30重量%とすることが好ましい。更に、酸化防止剤と紫外線吸収剤との両者を添加する場合には、両成分の添加量は、結着樹脂に対して5~40重量%とすることが好ましい。

【0038】前記酸化防止剤、紫外線吸収剤以外にも、ヒンダードアミン、ヒンダードフェノール化合物等の光安定剤、ジフェニルアミン化合物等の老化防止剤、界面活性剤等を感光層に添加することもできる。

【0039】感光層の形成方法としては、所定の感光材料と結着樹脂と共に溶媒に分散あるいは溶解して塗工液

を作成し、所定の下地上に塗工する方法が一般的である。

【0040】塗工方法としては、浸漬塗工、カーテンフロー、バーコート、ロールコート、リングコート、スピンコート、スプレーコート等、下地の形状や塗工液の状態に合わせて行うことができる。また、電荷発生層は真空蒸着法により形成させることもできる。

【0041】塗工液に使用する溶剤には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、メトキシエタノール等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等がある。これらは単独で用いても、2種類以上の溶剤を混合して用いてもよい。

【0042】また、本発明の下引層には、樹脂中に金属化合物、金属酸化物、カーボン、シリカ、樹脂粉体等を分散させた中間層を用いることもできる。更に、特性改善のために各種顔料、電子受容性物質や電子供与性物質等を含有させることもできる。

【0043】加えて、感光層の表面に、ポリビニルホルマール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂等の有機薄膜や、シランカップリング剤の加水分解物で形成されるシロキサン構造体から成る薄膜を成膜して表面保護層を設けてもよく、その場合には、感光体の耐久性が向上するので好ましい。この表面保護層は、耐久性向上以外の他の機能を向上させるために設けてもよい。

【0044】

【実施例】以下、本発明に係る電子写真感光体の実施例を比較例とともに詳細に説明する。

【0045】実施例1

直径30mmのアルミニウムからなる円筒ドラム上に、N,N-ジメチルホルムアミド100重量部に溶解させた一般式〔I〕 R_1 が〔 R_1-1 〕のポリイミド前駆体を140℃で30分乾燥し、膜厚1.0 μ mの下引層を形成した。感光層形成後の下引層成分は、一般式〔I〕 R_1 が〔 R_1-1 〕のポリイミド前駆体が6重量部、一般式〔II〕 R_2 が〔 R_2-1 〕のポリイミド樹脂が4重量部であった。

【0046】次いで、結着樹脂としてポリビニルブチラ

ールを用いたオキシチタニウムフタロシアニンの分散液を浸漬塗工により0.1 μ m塗布し、電荷発生層を形成した。

【0047】次いで、結着樹脂としてポリカーボネート共重合体と、電荷移動剤として1-p-ジベンジルアミノフェニル-1-p-ジエチルアミノフェニル-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンと、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールとを、ポリカーボネート共重合体=1.0/0.8/0.18の重量比でクロロホルムに溶解して塗工液を調製した。

【0048】そして、浸漬塗工によりこの塗工液を塗布した後、100℃の温度下で1時間乾燥し、20 μ mの膜厚の電荷移動層を形成した。以上のような方法で電子写真感光体を作製した。

【0049】実施例2

実施例1の下引層のポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂に代えて、一般式〔1〕及び一般式〔II〕の[R₁-2]及び[R₂-2]で表されるポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂を用い、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

【0050】実施例3

実施例1の下引層のポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂に代えて、一般式〔1〕及び一般式〔II〕の[R₁-3]及び[R₃-3]で表されるポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂を用い、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

【0051】実施例4

実施例1の下引層にアルミナ被覆された酸化チタン粒子300重量部、ポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂に混合した他は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

【0052】実施例5

実施例1のポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂からなる層の上に、熱硬化性樹脂としてメラミン・アルキド樹脂と酸化チタンを1:3の割合とし、メチルエチルケトンに溶解して塗布液として積層した他は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

【0053】実施例6

実施例1のポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂からなる層の上に、熱可塑性樹脂としてナイロン樹脂と酸化チタンを1:3の割合とし、メタノールに溶解して塗布液として積層した他は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

【0054】実施例7

実施例1の下引層の乾燥温度を110℃とした他は実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した。

【0055】実施例8

実施例1の下引層の乾燥温度を170℃とした他は実施例1と同様の方法で電子写真感光体を作製した

【0056】実施例9

実施例1の下引層の乾燥温度を180℃に代えた他は、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

【0057】比較例1

実施例1の下引層の乾燥温度を250℃とし、完全にイミド化されたポリイミド樹脂を溶解して塗工液を調製した。そして、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

【0058】比較例2

実施例1のポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂に代えて、ポリエステルを用いた他は、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

【0059】比較例3

実施例1のポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂に代えて、メラミン・アルキド樹脂をメチルエチルケトンで溶解して塗工液を調製した他は、実施例1と同様の方法により電子写真感光体を作製した。

【0060】評価方法

〔静電特性の測定〕電子写真感光体評価装置（山梨電子工業社製）を用い、実施例1～9及び比較例1～3によって作製された電子写真感光体の初期の表面電位、感度、残留電位、暗減衰率等の静電特性を測定したが、いずれも良好な特性であった。

【0061】〔繰返しサイクル試験〕常温常湿（24℃、40%RH）の環境下にて、電子写真感光体評価装置（山梨電子工業社製）を用い、実施例1～9及び比較例1～3によって作製された円筒状電子写真感光体を印加電圧-5KVで帯電させ、波長780nm、露光光量20erg/cm²の光を用いて電子写真感光体を露光したときの残留電位VR（-V）を測定した。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	初期 (-V)		1万枚後 (-V)	
	帯電	残留電位	帯電	残留電位
実施例 1	710	30	705	35
実施例 2	710	30	705	35
実施例 3	710	30	705	35
実施例 4	720	35	715	40
実施例 5	740	40	730	45
実施例 6	740	40	730	50
実施例 7	710	30	705	35
実施例 8	710	55	700	60
実施例 9	715	60	710	120
比較例 1	710	30	700	190
比較例 2	700	60	670	140
比較例 3	710	70	705	160

【0063】〔画像試験〕実施例1～9及び比較例1～3において作製された円筒状電子写真感光体を、ゼロックス社製WorkCentre665プリンターにて、スコロトン帯電方式により電子写真感光体を負に帯電し、LD露光、非磁性1.5成分現像方式、ブレードクリーニング方式により画像形成を行う電子写真装置に装着し、A4用紙を10,000枚連続印字させ、連続印字後の画像を評価した。その結果を表2に示す。判定は、「○」は良好なもの、「△」はまあまあであるが実用上若干問題があるもの、「×」は画像不良等があり実用上問題があるものとした。

【0064】

【表2】

	画像チリカブリ判定		画像濃度判定	
	初期	1万枚後	初期	1万枚後
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
実施例 9	△	△	○	△
比較例 1	×	×	○	×
比較例 2	×	×	○	×
比較例 3	×	×	○	×

【0065】表1、表2から明らかなように、実施例1～8の電子写真感光体は初期、10,000枚繰返し後のいずれでも帯電性、光疲労特性において良好であり、連続印字後の画像においてもカブリ等の画像欠陥が全く発生しなかった。また、実施例9は下引層の乾燥温度が高く、イミド化に近い状態となり、繰返し後の残留電位が蓄積され、画像上多少のチリカブリがみられ実用上若干問題があった。

【0066】加えて、実施例4～6から理解されるように、ポリイミド前駆体及びポリイミド樹脂に酸化チタンを混合した場合やポリイミド前駆体層の上に熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂を積層した場合でも良好な結果が得られた。

【0067】これに対し、比較例1の電子写真感光体は、ポリイミド樹脂のみの場合で、残留電位が大きく、それに伴い連続印字後における画像に白地上の黒点、黒地上の白点、スジ状の欠陥が多く濃度低下も見られた。比較例2～3は従来のポリエステル樹脂/メラミン・アルキド樹脂を用いた場合で、残留電位が蓄積され、画像上チリカブリが発生した。

【0068】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、表面電位や感度等の静電特性に影響されことなく、残留電位が非常に小さく、画像欠陥が全く発生せず、しかも繰返し安定性にも強い。よって、本発明によれば、優れた電子写真特性、クリーニング性、耐油性を有し、かつ、メンテナンスの簡略化が図れる電子写真感光体を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 小泉 俊彦
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工
業株式会社内
(72)発明者 佐野 正樹
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工
業株式会社内

(72)発明者 小林 亮司
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工
業株式会社内
Fターム(参考) 2H068 AA43 AA44 AA50 BB50 CA29
EA19